

Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Energetyki Wodorowej

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Sebastiana Lecha Wachowskiego  
pt. „Wpływ domieszkowania na strukturę i właściwości elektryczne  
niobianu lantanu”**

Recenzowana praca doktorska mgr. inż. Sebastiana Lecha Wachowskiego wpisuje się w bardzo aktualny oraz ważny zarówno z naukowego, jak i praktycznego punktu widzenia, obszar badań dotyczący projektowania i optymalizacji właściwości ceramiek tlenkowych, wykazujących w wysokich temperaturach w obecności pary wodnej w atmosferze dużą wartość przewodnictwa protonowego. Materiały z tzw. grupy wysokotemperaturowych przewodników protonowych są obecnie przedmiotem zainteresowania w wielu wiodących grupach badawczych zajmujących się szeroko rozumianą inżynierią materiałową, w tym, wysokotemperaturowymi ogniwami paliwowymi typu SOFC, wysokotemperaturowymi elektrolizerami pary wodnej typu SOEC, membranami o przewodnictwie protonowym, czy też czujnikami wodoru. Niniejsza praca, wykonana w Katedrze Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej, dotyczy określenia wpływu domieszkowania w podsieci kationowej niobu kationami wanadu, arsenu, antymonu oraz tantal, a także domieszkowania kationami wapnia w podsieci lantanu, na właściwości strukturalne oraz elektryczne  $\text{LaNbO}_4$ , w tym, przede wszystkim, na przemianę fazową od struktury jednoskośnej do tetragonalnej oraz przewodnictwo protonowe związków.

Dysertacja doktorska przedstawiona jest w układzie klasycznym, zawierającym dziewięć rozdziałów uzupełnionych o streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wykaz ważniejszych skrótów i symboli. W rozdziale pierwszym Autor przedstawił tezę, będącą podstawą do podjęcia prac badawczych, których wyniki znajdują się w dalszej części pracy. Tezy badawcze skupiają się wokół domieszkowania izowalencyjnego niobianu lantanu i jego wpływu na temperaturę przemiany fazowej, możliwości ustabilizowania struktury tetragonalnej szelitu, otrzymania związku, w którym defekty protonowe są dominującymi nośnikami ładunku oraz uzyskania materiału o wyższej, niż dla niedomieszkowanego  $\text{LaNbO}_4$ , całkowitej wartości przewodnictwa elektrycznego w zakresie temperatur 500-900 °C. Mgr inż. Wachowski sformułował również tezę, że możliwe będzie zaproponowanie modelu defektów opisującego właściwości elektryczne podstawianego  $\text{LaNbO}_4$ . W opinii recenzenta cel pracy, również zawarty w rozdziale pierwszym, został jasno sformułowany. Cel ten dotyczy wytworzenia oraz przebadania właściwości serii materiałów bazujących na niobianie lantanu i podstawianych izowalencyjnie w aspekcie stabilizacji struktury tetragonalnej szelitu w zakresie od temperatury pokojowej do 1000 °C. Odzwierciedla on najnowsze trendy w literaturze światowej, w której tlenki  $\text{LnBO}_4$  (gdzie: Ln – lantanowiec, B – kation na +5 stopniu utlenienia) oraz związki pokrewne wskazuje się jako jedne z najbardziej obiecujących odnośnie ich właściwości transportowych związanych z przewodnictwem protonowym. Choć

**Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Energetyki i Paliw | Katedra Energetyki Wodorowej**

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,  
tel. +48 12 617 20 26





do tej pory nie udało się uzyskać w rozważanej grupie materiałów wartości przewodnictwa protonowego większych niż w przypadku związków o strukturze perowskitu, to jednak tlenki perowskitowe, zawierające zwykle w swojej strukturze bar, stront, cer czy cyrkon charakteryzuje niższa stabilność chemiczna, wynikająca m.in. z reaktywności baru w atmosferach zawierających CO<sub>2</sub> czy H<sub>2</sub>S, a także gorsza spiekalność, co jest typową cechą ceramiek cyrkonowych. Wobec powyższego, przedstawiony przez Autora cel rozprawy doktorskiej uważam za właściwy, a zaproponowany do badań zakres składów za w pełni uzasadniony. W opinii recenzenta byłoby jednak wskazane omówienie w rozdziale pierwszym, przynajmniej pokrótce, przesłanek literaturowych na podstawie których sformułowano zarówno tezy, jak i cel pracy. Dane te są przedstawione dopiero w rozdziale trzecim, zwłaszcza w podrozdziałach 3.2.3, 3.2.4 i 3.2.5.

Rozdział drugi dysertacji doktorskiej skupiony jest wokół zagadnień związanych z przewodnictwem protonowym w materiałach tlenkowych, chemią defektów zarówno w niedomieszkowanych, jak i domieszkowanych przewodnikach jonowych, mechanizmem powstawania oraz transportu defektów protonowych w tlenkach, jak również zawiera informacje odnośnie możliwości zastosowania w praktyce wysokotemperaturowych przewodników protonowych. W kolejnym rozdziale Autor prezentuje systematyczne zestawienie danych literaturowych odnośnie właściwości fizykochemicznych LaNbO<sub>4</sub> (struktura krystaliczna z opisem natury przemiany fazowej fergusonit-szelit, właściwości mechaniczne uwzględniające ciekawy efekt ferroelastyczności w rozważanym tlenku, właściwości optyczne, przewodnictwo protonowe w materiale wyjściowym, transport w związkach domieszkowanych akceptorowo i izowalencyjnie). Ważnym elementem w tej części pracy jest strukturalny diagram Bastide'a obrazujący powiązanie pomiędzy stosunkami promieni jonowych  $r_A/r_X$  oraz  $r_B/r_X$  w związkach ABX<sub>4</sub> z ich strukturą krystaliczną. Część teoretyczna pracy (strony 4-39) jest dobrze przygotowana, choć niekiedy brakuje precyzji w opisie omawianych zagadnień, co jest szczególnie widoczne w rozdziale drugim. W zakresie opisu LaNbO<sub>4</sub> oraz materiałów domieszkowanych, w opinii recenzenta Autor wykazał się bardzo dobrą znajomością literatury oraz umiejętnością prezentacji w sposób jasny najbardziej istotnych informacji. Ta część pracy zawiera też dobrze dobrane i aktualne odnośniki literaturowe. Takie zebranie danych jest szczególnie cenne, ze względu na cytowania dotyczące domieszkowania niobianu lantanu w obu podsieciach kationowych.

Lektura omówionego powyżej fragmentu rozprawy nasuwa następujące, szczegółowe uwagi, które jednak w większości nie mają charakteru polemicznego, a dotyczą raczej precyzji sformułowań lub pojawiających się pewnych niejasności:

1. Na str. 4 w opisie podziału przewodników protonowych brakuje doprecyzowania, że w grupie wysokotemperaturowych przewodników protonowych obecność protonów wewnątrz struktury wynika generalnie z reakcji z atmosferą gazową zawierającą parę wodną.
2. W podrozdziale 2.2.2 Autor dość szczegółowo wyprowadza podstawowe równania defektowe, natomiast równanie 2.4'' podaje zarówno bez wyprowadzenia, jak i odpowiedniego komentarza.
3. Na początku rozdziału 2.3 znalazło się sformułowanie, z którego można wywnioskować, że tlenek musi zawierać wakanse (wakancje) tlenowe, aby możliwe było wprowadzenie do niego protonów. Obrazuje to zapis reakcji 2.11 w tabeli 2.2. W opinii recenzenta takie sformułowanie nie jest do końca

właściwe, ponieważ w ogólnym przypadku możliwe jest bezpośrednio oddziaływanie wodoru z tlenkiem, zapisane w dalszej części pracy jako równanie 2.40. Również reakcje 2.41 i 2.42 nie wymagają wyjściowego istnienia niestechiometrii w podsieci tlenowej. Należy się jednak zgodzić, że opisany przez Autora warunek jest konieczny, aby dany materiał (w odpowiednich warunkach) wykazywał dominującą składową protonową w przewodnictwie elektrycznym.

4. W podrozdziale 2.3.1 brakuje dyskusji odnośnie procesu jonizacji defektów punktowych. W ogólnym przypadku zjawisko to wpływa na obserwowane wartości wykładników potęgowych pojawiających się w zależności koncentracji defektów od ciśnienia parcjalego tlenu. Ta część pracy wymagałaby również uzupełnienia odnośników literaturowych, których brakuje chociażby przy opisie diagramu Brouwera.
5. Na stronie 17 znalazło się nieprecyzyjne sformułowanie, że „wakanse tlenowe i domieszki akceptorowe stanowią dominujące nośniki ładunku”. W dyskusji odnośnie właściwości transportowych tlenków pomija się zazwyczaj dyfuzję kationów domieszki, co Autor zapisał w kolejnym zdaniu. Poniżej znalazło się też nie w pełni uzasadnione stwierdzenie, że „w przypadku uwodnienia materiału koncentracja defektów protonowych jest wprost proporcjonalna do koncentracji wakansów tlenowych”. Taki zapis nie uwzględnia jednak przypadku, gdy nie wszystkie pozycje związane z wyjściową niestechiometrią tlenową są obsadzone. Brak precyzji widoczny jest też na stronie 19, gdzie nieuważny czytelnik może wnioskować, że w tlenku przewodnictwo protonowe może zachodzić również w warunkach suchych.
6. W podrozdziałach 2.3.2 oraz 2.3.3 brakuje odnośników literaturowych, co jest szczególnie odczuwalne dla równań 2.43-2.48. Nie jest jasne, czy w takim ujęciu równania te zostały wyprowadzone przez Autora, czy są one cytowane z literatury. Pojawia się również pytanie, w jaki sposób został przygotowany wykres 2.3? Czy założono pewne wartości stałych z odpowiednich równań defektowych?
7. Pewien niedosyt pozostawia lektura rozdziału 2.4, który powinien być uzupełniony o bardziej szczegółowy opis mechanizmu transferu protonu, który jak wskazuje literatura, obejmuje zarówno rotację (reorientację przestrzenną) wokół anionu tlenowego, jak i przeskok pomiędzy sąsiadującymi anionami. W opinii recenzenta przedstawiony opis jest zbyt pobieżny. Nie jest też jasne, dlaczego tzw. efekt izotopowy, który jest szczególnie ważny w badaniach przewodników protonowych, został zawarty dopiero w rozdziale czwartym pracy (podrozdział 4.4.3), przedstawiającym metodykę badawczą.
8. Na stronie 23 znalazło się również niepoprawne zdanie, że „różnica potencjałów chemicznych paliwa i utleniacza jest źródłem wytwarzanej przez ogniwo energii”. Nie jest to poprawny termodynamicznie opis zmian entalpii swobodnej reakcji w ogniwie i powiązanej generacji energii elektrycznej.
9. Nie jest do końca jasny zapis (str. 26) mówiący, że związki zawierające wodór cechują się różnymi wartościami ciśnienia parcjalego  $H_2$ .



10. W opinii recenzenta  $\text{BaCeO}_3$  powinien być raczej nazwany ceranem, a nie cerianem baru (np. str. 27).
11. Opis struktury krystalicznej  $\text{LaNbO}_4$  w odmianie (niskotemperaturowej) jednoskośnej oraz tetragonalnej, przedstawiony w rozdziale 3.1, mógłby zostać uzupełniony o szczegółowe dane odnośnie pozycji Wyckoffa w obu komórkach elementarnych. Nie jest też jasny powód, dla którego Autor wskazuje grupę przestrzenną  $I2/c$  jako najbardziej właściwą do opisu fazy niskotemperaturowej.
12. Nie jest jasne, czy rozszerzalność termiczna  $\text{LaNbO}_4$  w obu strukturach ma charakter izotropowy czy anizotropowy.
13. Jak Autor wspomniał, podana na stronie 38 wartość promienia jonowego tantalu dotyczy koordynacji sześciokrotnej. Pojawia się wobec tego pytanie, do jakiego stopnia wartość ta będzie się różnić w przypadku podstawienia  $\text{Ta}^{5+}$  na pozycję  $\text{Nb}^{5+}$ ?

Rozdział czwarty dysertacji mgr. inż. Sebastiana Lecha Wachowskiego zawiera opis stosowanych technik pomiarowych, obejmujący podstawy teoretyczne danej metody badawczej, jak również szczegółowe dane dotyczące warunków przeprowadzenia eksperymentów. Warty podkreślenia jest bardzo szeroki zestaw stosowanych technik obejmujący badania strukturalne metodą dyfrakcji rentgenowskiej z analizą Rietvelda, spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania X, pomiary mikrostruktury skaningową mikroskopią elektronową, badania dylatometryczne, termograwimetrię, skaningową kalorymetrię różnicową i kalorymetrię „drop-solution”, nisko- oraz wysokotemperaturowe pomiary ciepła właściwego, a także pomiary właściwości transportowych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej oraz poprzez pomiar współczynnika dyfuzji jonów tlenowych z wykorzystaniem spektroskopii mas jonów wtórnych. Ten niewątpliwie ponadprzeciętny wachlarz zastosowanych metod badawczych, jak również odpowiednie zaplanowanie eksperymentów przyczyniły się znacząco do uzyskania przez Autora bardzo wartościowych wyników naukowych, przedstawionych w rozdziale szóstym pracy doktorskiej.

Pewnym mankamentem przedstawionej metodyki badawczej jest jednak brak w przypadku opisu niektórych technik pomiarowych szczegółowej analizy błędów. Przykładowo, nie jest jasne, dlaczego procedurę obliczania średniej wielkości ziaren z mikrofotografii SEM powtarzano co najmniej 15 razy dla danej próbki. Pojawia się również pytanie o dokładność wyznaczenia wartości bezwzględnej przewodnictwa elektrycznego, co ma związek z dokładnością określenia wymiarów próbki, jej gęstością względną (czy 90% jest wartością wystarczającą?), klasą urządzeń pomiarowych, itd.

W rozdziale piątym Autor przedstawił sposób wytwarzania próbek do badań. Przebadanych zostało 26 składów, wśród których 24 to materiały podstawiane w podsieci niobu, natomiast dwa związki to tlenki o założonym domieszkowaniu zarówno w podsieci niobu (antymonem), jaki i lantanu (wapniem).

Najważniejszą część recenzowanej pracy doktorskiej stanowi rozdział szósty, prezentujący wyniki badań własnych Autora. Rozdział ten podzielony jest na cztery główne podrozdziały, w których zawarte zostały opracowane wyniki badań strukturalnych, mikrostrukturalnych, właściwości termicznych oraz wyniki badań przewodności elektrycznej i współczynnika dyfuzji jonów tlenowych. Można

stwierdzić, że prace badawcze zostały logicznie zaplanowane i właściwie wykonane. Tą część dysertacji cechuje zwięzły i ścisły język naukowy oraz wysoki poziom merytoryczny dyskusji. Potwierdza to, że doktorant doskonale orientuje się w tematyce badawczej oraz posiada szeroką wiedzę podbudowaną bardzo dobrą znajomością literatury światowej. Co więcej, każdy ze wspomnianych powyżej podrozdziałów zakończony jest dyskusją wyników badawczych, co z punktu widzenia czytelnika jest dużym ułatwieniem lektury rozprawy. Przedstawiona analiza wyników pomiarowych nie budzi praktycznie żadnych zastrzeżeń, zarówno od strony merytorycznej, jak i sposobu prezentacji danych. Pojawiające się pewne pytania oraz drobne uwagi zestawione są poniżej:

1. Autor zaobserwował pojawienie się drugiej fazy w niobianie lantanu domieszkowanym w ilości 2% molowych wapniem (w podsieci La) oraz 30% molowych antymonem (w podsieci Nb). Na tej podstawie został sformułowany wniosek, że próg rozpuszczalności wapnia w materiale został przekroczony. Wydaje się jednak, że takie stwierdzenie jest przedwczesne. Warto by było przeprowadzić syntezy inną metodą, np. typu soft chemistry, a także określić zależność parametrów strukturalnych w funkcji stopnia podstawienia wapniem.
2. Wartościowym byłoby bardziej szczegółowe porównanie wyników pomiarów dylatometrycznych z badaniami XRD w funkcji temperatury. W szczególności, w aspekcie ewentualnej anizotropowej rozszerzalności termicznej niobianu lantanu.
3. Nie jest jasna metodologia wyznaczenia współczynnika dyfuzji własnej przedstawiona w rozdziale 6.4.4. W szczególności, czy spełniony został warunek umożliwiający równoczesne wyznaczenie stałej wymiany powierzchniowej oraz współczynnika dyfuzji własnej? Jaka jest podstawa naukowa dodania członu zawierającego czynnik  $x^{5/6}$  w równaniu 6.1?
4. Wykresy przedstawione na rys. 6.3 i 6.26 są dość małych rozmiarów. Ponadto, różny dobór skali osi rzędnych nieco utrudnia porównanie wartości pomiędzy składami.

**Do najważniejszych osiągnięć naukowych zaprezentowanych w pracy doktorskiej mgr. inż. Sebastiana Lecha Wachowskiego można niewątpliwie zaliczyć:**

- Wykazanie na podstawie badań techniką dyfraktometrii rentgenowskiej, że trzy spośród rozważanych domieszek  $\text{LaNbO}_4$ , a więc antymon, arsen i wanad, stabilizują wysokotemperaturową strukturę tetragonalną, natomiast tantal stabilizuje niskotemperaturową fazę jednoskośną.
- Zaproponowanie nowego modelu wyjaśniającego obserwowany wpływ domieszek na właściwości strukturalne  $\text{LaNbO}_4$ , w którym nie tylko promień jonowy, ale też elektroujemność domieszki determinuje strukturę postawianego związku.
- Wykazanie na podstawie liniowej zależności, że skalarny współczynnik odkształceń samoistnych może pełnić funkcję parametru porządku Landaua,



służącego do opisu przemiany fazowej drugiego rodzaju pomiędzy fazą jednoskośną i tetragonalną w domieszkowanym  $\text{LaNbO}_4$ .

- Określenie wpływu domieszek na mikrostrukturę spieków podstawianego niobianu lantanu i powiązanie uzyskanych wyników z, odpowiednio, obecnością stopionego  $\text{V}_2\text{O}_5$  podczas spiekania oraz szybką dyfuzją pomiędzy tlenkami tantalum i niobu.
- Udowodnienie na podstawie badań komplementarnymi metodami analizy termicznej, że przemiana fazowa w niobianie lantanu domieszkowanym antymonem jest drugiego rodzaju, a temperatura tej przemiany liniowo maleje z koncentracją antymonu. Wyniki tych badań pozwoliły też stwierdzić, że skład  $\text{LaNb}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{O}_4$  wykazuje strukturę tetragonalną w temperaturze pokojowej i nie ulega przemianom do temperatury 1000 °C. Jest to kluczowy wynik w pracy, a wytworzenie takiego materiału było jednym z głównych celów postawionych przez Autora.
- Wyznaczenie wartości temperatur Debye'a i Einsteina i ich zmian w funkcji składu w niobianie lantanu domieszkowanym antymonem oraz określenie parametrów termodynamicznych rozważanych związków. Bardzo interesującym z poznawczego punktu widzenia jest również wykazanie korelacji pomiędzy temperaturą przemiany fazowej i energią aktywacji przewodnictwa jonowego, a temperaturą Debye'a i Einsteina.
- Kompleksowe wyznaczenie temperaturowych charakterystyk przewodności całkowitej dla  $\text{LaNb}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_4$ ,  $\text{LaNb}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{O}_4$ ,  $\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Nb}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$  oraz  $\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Nb}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{O}_{4-\delta}$ , a także wyznaczenie składowych przewodnictwa związanych z wnętrzem ziaren i granicami międzyziarnowymi. Wykazanie, że w atmosferach utleniających i zawierających parę wodną domieszkowany antymonem niobian lantanu jest przewodnikiem protonowym dla temperatur poniżej 800 °C, a powyżej tej temperatury rośnie składowa związana z dziurami elektronowymi. Istotnym jest również określenie, że udział transportu poprzez dyfuzję jonów tlenu nie wnosi istotnego wkładu do przewodnictwa całkowitego, a obecność  $\text{Sb}^{3+}$  może prowadzić do pułapkowania wakansów tlenowych.

**W opinii recenzenta zawarte w rozprawie wyniki badań własnych Autora, analiza danych pomiarowych oraz przedstawione wnioski pozwalają stwierdzić, że cel pracy został w pełni osiągnięty.**

W rozdziale siódmym mgr inż. Sebastian Lech Wachowski zawarł zwięzłe podsumowanie otrzymanych wyników, podając najważniejsze wnioski wyływające z przeprowadzonych badań. Kolejne dwa rozdziały pracy to odpowiednio, wykaz tabel i rysunków oraz bibliografia obejmująca 190 pozycji, w tym odnośniki do opublikowanych prac Autora. Całościowo rozprawa doktorska jest starannie przygotowana pod względem edycyjnym i zawiera jedynie niewielką liczbę błędów językowych, które nie utrudniają jej lektury.

Warto również podkreślić bogaty dorobek publikacyjny Autora, obejmujący m.in. 6 publikacji z Thomson Reuters Master Journal List, w tym pracę w prestiżowym Journal of Materials Chemistry A, dwie pozycje stanowiące rozdziały w polskich monografiach, liczne wystąpienia na międzynarodowych oraz krajowych konferencjach naukowych i seminariach, a także dwa staże badawcze w Norwegii.

Przedstawione powyżej uwagi oraz pytania nie wpływają na ogólną, bardzo pozytywną opinię recenzenta odnośnie przedstawionej rozprawy doktorskiej. Wyniki badań Autora stanowią niewątpliwie bardzo ważny wkład do wiedzy na temat właściwości strukturalnych, cieplnych i transportowych niobianu lantanu oraz materiałów domieszkowanych. Rezultaty badań mają również istotne znaczenie aplikacyjne, ponieważ umożliwiają projektowanie materiałów wykazujących wysokie wartości przewodnictwa protonowego, które mogą być zastosowane w urządzeniach elektrochemicznych wykorzystujących membrany transportujące jony  $H^+$ .

W posumowaniu stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr. inż. Sebastiana Lecha Wachowskiego z naddatkiem spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim (Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym, Dziennik Ustaw z dn. 14.03.2003 wraz z późniejszymi zmianami) oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich. Wobec powyższego, wnoszę do Rady Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie mgr. inż. Sebastiana Lecha Wachowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

**Równocześnie, mając na uwagę szeroki wachlarz zastosowanych technik pomiarowych, wnikliwą analizę danych oraz znaczenie naukowe uzyskanych wyników badań, a także ponadprzeciętny dorobek naukowy Autora, wnoszę o przyznanie wyróżnienia pracy doktorskiej.**



dr hab. inż. Konrad Świerczek, prof. AGH

Kraków, 8 listopada 2016